

Japanese Patent Application Publication
Tokukaisho No. 63-309501 A (1988)

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

2. Claims

(1) A method for producing a water-soluble polymer by photopolymerization, comprising:

(i) causing, in a container, a water-soluble monomeric solution containing a photopolymerization initiator to be a gelatinous polymer by polymerization under light irradiation so that a layer of the water-soluble monomeric solution has a thickness of not more than 50mm; and

(ii) carrying out light irradiation again with respect to a surface of the gelatinous polymer which surface is in contact with an inner wall of the container and causing a residual monomer on a top surface of the gelatinous polymer to be polymerized.

(2) The method as set forth in claim 1, wherein the light irradiation is carried out again within a range represented by the following expression:

$$0.1 \leq W \times T \leq 10$$

(wherein W denotes an irradiation intensity (kW/m²) of a lamp and T denotes time (minutes).)

...

A water-soluble polymer is widely used in various industrial fields and occupies an industrially important position. Typical examples of the use include: (i) solid-liquid separation

in a production process, (ii) a coagulation settling agent for an industrial wastewater treatment, (iii) an aid for dewatering sludge in a sewage/raw sewage treatment, (iv) an agent for papermaking such as a paper durability-enhancing agent and an agent for enhancing a yield of loading filler (*tenryo*), (v) a soil conditioner, (vi) a thickener, and (vii) an agent for oil recovery.

...

A container used for a polymerization reaction is not particularly limited, provided that a water-soluble monomeric solution can form, in the container, a layer which has a thickness of not more than 50mm. It is possible to preferably use (a) a box-shaped container where a weir which has a thickness of not more than 50mm is provided or (b) a container for continuous polymerization in which container weirs each having a thickness of not more than 50mm are provided at opposite ends of an endless belt. It is also possible, by use of a bag made of a light-transmissive film, to cause the water-soluble monomeric solution to form a layer which has a thickness of not more than 50mm.

...

[Examples]

Example 1

629g of a methyl chloride quaternary salt aqueous solution containing 80% diethylaminoethyl methacrylate and 671g of a 50% acrylamide aqueous solution were collected and mixed.

100ppm of benzoin ethyl ether, 50ppm of ethylene-diamine-tetra-acetic acid disodium salt, and 500ppm

of phosphorous acid were added as photopolymerization initiators to a monomeric solution. This monomeric solution was heated to 30°C. Then, while the monomeric solution was being stirred, 10N sulfuric acid was added to the monomeric solution so that a pH of the monomeric solution was adjusted to 4.5 ± 0.1 . Thereafter, nitrogen substitution was carried out with respect to the monomeric solution for 30 minutes. A weir was created in a stainless-steel plate so as to have a depth of 20mm. Then, a polytetrafluoroethylene was adhered to a top surface of the weir so as to cause the weir to be a container whose bottom surface has a size of approximately 23cm \times 23cm. The monomeric solution was poured into the container, which was then covered with a film (12 + 4 μ) where polyvinylidene chloride was applied to polyethylene terephthalate. The container was irradiated, from above, with ultraviolet light by use of a fluorescent chemical lamp (manufactured by Mitsubishi Electric Corporation) at an irradiation intensity of 2W/m² for 50 minutes and then at an irradiation intensity of 50W/m² for 10 minutes. A gelatinous polymer was taken out from the container and was then released from the film, so that a sample was cut out 5cm away from a side weir so as to have a length of 10cm. The sample was fixed so that a surface of the sample which surface was in contact with the weir was in parallel with a high-pressure mercury lamp (manufactured by Ushio Inc.) of 400W. Then, irradiation was carried out by the high-pressure mercury lamp with respect to the sample 5cm away from a top surface of the sample (at an irradiation intensity of approximately 1kW/m²) for 0, 0.5, 1, 5, 10, and 25 minutes.

A rectangular column was cut out from this sample. The rectangular column has a width of 5mm from a surface of the sample, which surface has a size of 5mm \times 25mm and is in

contact with the weir, to inside the gelatinous polymer. Thereafter, the rectangular column was dried at 60°C for 12 hours and was then crushed into a powdery sample.

...

Table 2

Irradiation time (min)	Appearance	Residual acrylamide (%)	1% η_s (cps)
0	Sticky	1.3	350
0*	Very slightly sticky	0.09	360
0.5	Slightly sticky	0.33	365
1	Nonsticky	0.03	340
2	Slightly colored	0.01	280
2*	Very slightly sticky	0.06	350
10	Brown-colored	Not measured	180

*0, *2: Measurement result of a polymer which was similarly collected 25mm inside a weir, with respect to a surface which was cut in parallel with the weir.

Example 3

1200 g of a 50% acrylamide aqueous solution and 100g of a 30% sodium acrylate were collected. 200ppm of benzoin ethyl ether, 50ppm of ethylene-diamine-tetra-acetic acid disodium salt, and 50ppm of sodium sulfite, and 0.5% urea were added to this solution. Then, a pH of the solution was adjusted to 7.5 by 10N sulfuric acid.

Nitrogen substitution was carried out with respect to this solution for 60 minutes. Then, the solution was poured, in a sheet form which has its largest thickness of roughly 20mm at its center, into a bag which has a size of 24cm × 24cm and is

made of a film where polyvinylidene chloride was applied to polyethylene terephthalate. Thereafter, the bag was sealed.

This bag was settled on a stainless-steel net substantially horizontally in an isothermal water bath (30°C) so that a top surface of this bag is located approximately 10mm below a liquid surface. The bag was irradiated, from above, with ultraviolet light by use of the fluorescent chemical lamp (manufactured by Mitsubishi Electric Corporation) at an irradiation intensity of 4W/m² for 50 minutes and then at an irradiation intensity of 60W/m² for 10 minutes.

A polymeric substance which had become gelatinous was taken out from the bag. Then, the polymeric substance was cut out from the vicinity of the center of the polymeric substance so as to have a size of 5mm × 10mm. Thereafter, the high-pressure mercury lamp (manufactured by Ushio Inc.) of 400W was fixed 5cm away from a top surface of the polymeric substance, so that irradiation was carried out with respect to the polymeric substance for 0, 0.5, 1.0, 5, 10, and 25 minutes. The polymeric substance was cut so that its top layer has a thickness of 5mm. Subsequently, the polymeric substance was treated similarly to the case of Example 1.

Note, however, that a salt viscosity of a 1% aqueous solution was measured as below. 5g of a sample, which was added to 475g of pure water, was stirred at 240 to 260rpm for 4 hours. Then, 20g of officinal sodium chloride was added to the sample. After the sample was stirred for another one hour, a salt viscosity (1% η s) was measured by use of a Brookfield viscometer.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-309501

⑬ Int. Cl.

C 08 F 2/48
2/10

識別記号

MDH
MBC

庁内整理番号

2102-4J
7224-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水溶性重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-144089

⑰ 出 願 昭62(1987)6月11日

⑱ 発 明 者 小 花 幸 生

千葉県野田市二ツ塚138 ダイヤフロック株式会社内

⑲ 発 明 者 羽 原 英 明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑳ 発 明 者 犬 飼 健 一

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

㉑ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉒ 出 願 人 ダイヤフロック株式会
社

東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

明 細 書

1. 発明の名称

水溶性重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 光重合によって水溶性重合体を製造する方法において、

(i) 光重合開始剤を含む水溶性単量体溶液を、容器中にて、該水溶性単量体溶液の層の厚さが50mm以下となるようにして、光照射下に重合せしめてゲル状重合体とし、

(ii) 該ゲル状重合体の容器内壁との接触面に再度の光照射を行い、該ゲル状重合体表面の残存単量体を重合せしめることを特徴とする水溶性重合体の製造方法。

(2) 再度の光照射が、次式：

$$0.1 \leq W \times T \leq 1.0$$

〔式中、Wはランプの照射強度(kW/m²)を表し、Tは時間(分)を表す〕

で示される範囲で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の水溶性重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光重合による水溶性重合体の製造方法に関し、より詳しくは光重合による残存単量体の少ない水溶性重合体の製造方法に関する。

水溶性重合体は多くの産業分野において広く用いられ、産業上重要な位置を占めている。その用途の代表例としては、製造工程での固液分離、工業廃水処理における凝集沈殿剤、下水、尿処理における汚泥の脱水助剤、紙力増強剤、填料歩留り向上剤等の製紙用薬剤、土壌改良剤、増粘剤、石油回収用薬剤等があげられる。

〔従来の技術〕

水溶性重合体の製造には各種の方法が用いられているが、最も一般的には水溶性重合法が用いられる。

水溶液重合を工業的に製造する方法として、特開昭52-126494号公報および特開昭53-133287号公報には、光重合によってシート状で得る方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記方法で水溶性重合体を製造した場合、重合容器内壁と接した重合体底面、特に堰内壁と接した重合体面に、未反応単量体が多く残存し、未反応単量体量の少ないものを得ることができなかった。製品中に残存単量体が多く存在すると、それを例えば凝集剤として使用した場合、汚泥の凝集処理後、廃水中に混入し、環境を汚染させるという問題がある。また、表面に粘着性があるので、装置へ付着するという問題も起きている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上述した如き従来技術に鑑み鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

本発明の水溶性重合体の製造方法は、

(i) 光重合開始剤を含む水溶性単量体溶液を、容器中にて、該水溶性単量体溶液の層の厚さが50mm以下となるようにして、光照射下に重合せしめてゲル状重合体とし、

レート及びその塩、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及びその塩、及び上記3級アミンをメチルクロライド、メチルブロマイド、メチルヨード、ジメチル硫酸等で4級化したモノマー、ジメチルジアルアンモニウムの塩、ジエチルジアルアンモニウムの塩等のカチオン性単量体、(メタ)アクリル酸及びその塩、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸及びその塩等のアニオン性単量体等があげられる。

これらの単量体は、一種でまたは二種以上を併用して用いることができる。また必要に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲で、他の単量体、例えばアクリロニトリル、酢酸ビニル、等も添加して使用することもできる。これらの単量体を必要に応じ加熱・攪拌して水に溶解させ、単量体溶液を調製する。その濃度は特に限定されないが、25重量%～90重量%、好ましくは40重量%以上である。単量体濃度が低い場合には、乾燥と輸送のためのコストが高く、さらに高分子量の重合体を得るのに長時間要する。一方単量体濃

(ii) 該ゲル状重合体の容器内壁との接触面に再度の光照射を行い、該ゲル状重合体表面の残存単量体を重合せしめることを特徴とする。

本発明は2つの工程よりなり、第1の工程では、水溶性単量体溶液に光照射し、重合反応を行ってゲル状重合体を得、第2の工程では、得られたゲル状重合体の容器との接触面に残存する単量体を、再度の光照射により重合せしめ、重合体表面の残存単量体量を減少させるものである。

まず、第1の工程において使用する水溶性単量体は、水溶性重合体を生成せしめるものあれば、いかなるものでもよい。

水溶性単量体としては例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレート等のノニオン性単量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びその塩、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート及びその塩、3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリ

レートの高すぎると系の均一性が保持出来なくなる。また、単量体溶液のpHは重合反応に好適なpHに適宜調整することができる。

水溶性単量体の重合に使用される光重合開始剤としては、一般に公知である光重合開始剤が使用できる。その例としてベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、アントラキノン誘導体等があげられる。光重合開始剤の使用量は、水溶性単量体溶液に対して10～2000ppmの範囲であればよい。光重合開始剤の使用量が上記範囲外であると重合に極めて長時間を要したり得られる重合体を着色させたり、あるいは水溶性を低下させたりする。

上記の光重合開始剤を含む水溶性重合体溶液は、反応容器中で、液層の厚さが50mm以下となるようにする。液層の厚さが50mmを超えると、重合工程での温度制御が難しくなり、また光の照射が十分に行えず均一性の高い重合体を得ることができなくなる。

重合反応に使用される容器としては、水溶性

単量体溶液が50mm以下の層を形成しうるものであれば特に限定されないが、50mm以下の厚をもつ箱型の容器、もしくはエンドレスベルトの両端に50mm以下の厚を設けた連続重合型容器等が好ましく使用できる。光透過性のフィルムの袋などを用いて厚みを50mm以下としてもよい。

光重合開始剤を含む水溶性単量体溶液は、上記した反応容器中で光照射され、重合反応（以下、主重合反応と称す）を行わしめられるが、その際には、重合反応を妨害することの多い大気中の酸素の混入を避けるため、窒素等の不活性ガス雰囲気中で反応させるか、または容器の開口部の大気との接触面を光透過性フィルム等で覆う。

主重合反応において用いられる光としては、光重合開始剤との組合せにより、各種の波長の光があるが、モノマー自身による吸収、光量子エネルギーの面から見て、300～500nmの領域の波長の光が望ましい。300～500nmの光を与える光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、蛍光ケミカルランプ等があげられる。特に好ま

しい光源としては三菱電気株式会社製のケミカルランプが挙げられる。

光照射を0.1～20W/m²の照射強度で5～200分、さらに10～100W/m²で5～60分行うことにより、主重合反応が終了し、ゲル状重合体を得られる。

なお、本願明細書における照射強度は、東京光学機械株式のUVR-1を用いて測定したものである。

次に第2の工程について述べる。

主重合反応が終了した後、重合体の表面、特に残存単量体のより多い表面、すなわち容器内壁との接触面に再度光を照射する。

再度の光照射による重合体表面の重合反応の場合には、主重合反応のときと異り、特に雰囲気を選ばず、酸素が混入していてもよい。その際の光照射は、主重合反応時より強い照射条件とし、次式：

$$0.1 \leq W \times T \leq 10$$

〔式中、Wはランプの照射強度（kW/m²）を

表し、Tは時間（分）を表す〕

で示される範囲で行うのが好ましい。

光の照射量は、重合のために0.1（kW・min/m²）以上必要であり、生産効率を考慮すれば、0.2（kW・min/m²）以上とすることがさらに好ましい。

また、過剰に照射すれば被照射部が着色し、また不溶化物を多く発生する。実質的に重合体の性状を変化せしめないためには、照射量は10（kW・min/m²）以下とする必要があり、表面の残存単量体量を内部の重合体の残存単量体量を同等とするための照射量は5（kW・min/m²）程度以下で充分である。

その際に重合体へ照射する光としては、紫外線が好ましく、紫外線ランプの波長は、主重合工程と同等の範囲で充分であるが、蛍光ケミカルランプでは、必要な照射量を与えるには、長時間を要し、実質的でない。

300～500nmを与える光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等があげられる。市販品

の一例は、ウシオ電気株式の高圧水銀灯等である。

再度の光照射前の接触面の水溶性重合体表面には、1.0～4.0%程度のモノマーが残存するが、再度の光照射によって残存モノマーを1.0%以下に低下させることができる。また、ブルックフィールド型粘度計により測定した1%水溶液の塩粘度（1%η_{sp}）は20～1500cpsであり、再度の照射強度が前記範囲内であれば、その前後で粘度は実質的に変化しない。

以下に実施例に基づき、本発明を更に詳しく説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

〔実施例〕

実施例1

80%のジエチルアミノエチルメタクリレート（メチルクロライド4級塩水溶液629gと50%のアクリルアミド水溶液871gを採取し、混合した。

光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテ

ルが100ppm、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム塩が50ppm、亜リン酸が500ppmいずれも単量体溶液に対し添加した。この単量体溶液を30℃にして、攪拌しながら10N硫酸を加えてpHを4.5±0.1に調整し、次いで窒素置換を30分行った。ステンレス板に深さが20mmとなるような堰を作り、表面にポリ四フッ化エチレンフィルムを粘着し底面が約23cm×23cmの容器とし、これに上記の溶液を注ぎ、その上をポリエチレンテレフタレートにポリ塩化ビニリデンを塗布したフィルム(12+4μ)で覆った。上方より三菱電気鋸製蛍光ケミカルランプを用い2W/㎡の照射強度で50分、その後、50W/㎡で10分間紫外線を照射した。ゲル状の重合体を容器より取りだし、フィルム剥離し、側堰より5cm長さ10cmの大きさで試料を切り出した。試料を堰に接した面が高圧水銀灯と平行になるように固定し、ウシオ電気鋸製400Wの高圧水銀灯を表面より5cmで(照射強度約1kW/㎡)、0、0.5、1、5、10、25分照射した。

第1表

照射時間 (分)	外 観	残存アクリル アミド (%)	1%η _s (cps)
0	ベトツキ有り	1.7	510
0*	極わずかにベトツク	0.13	520
0.5	わずかにベトツク	0.48	510
1	ベトツキ無し	0.18	490
5	極わずかに着色	0.05	480
5*	極わずかにベトツク	0.11	520
10	わずかに着色	0.01	400
25	褐色、ひどく割れし易い	測定されない	330

0*, 5*は、堰の内側25mmの箇所で堰と平行に切断した面について同様に採取した重合体の測定結果である。

実施例2

実施例1のジメチルアミノエチルメタクリレート of メチルクロライド4級塩水溶液の代わりに、ジメチルアミノエチルアクリレート of メチルクロライド4級塩水溶液を用いたことを除いては、実施例1と同様に調整した単量体溶液を、窒素雰

この試料から、堰接触面が5mm×25mmの大きさで、堰接触面より重合体内側へ5mmの幅の角柱を切断し、60℃で12時間乾燥して、粉碎レサンプルとした。

このサンプルを高分子凝集剤懇話会による分析法に従い残存アクリルアミドを測定した。

また、これらのサンプル5gを495gの純水に加え、240~260rpmで4時間攪拌し、薬局方食塩5.84gを加えて、さらに1時間攪拌した後、ブルックフィールド型粘度計により1%水溶液の塩粘度(1%η_s)を測定した。

照射処理後の重合体の外観、残存アクリルアミド、1%η_sの結果は次のようであった。

雰囲気下で、無端ベルト状で底面、堰面にポリ四フッ化エチレンフィルムを粘着し、上面を実施例1で使ったのと同様のフィルムでカバーされた連続重合装置に、深さ20mmのシート状の重合体をうるように連続的に送り込んだ。

上面より、実施例1で用いたのと同じ蛍光ケミカルランプを用い、0.2W/㎡の照射強度で、40分、さらに20W/㎡の照射強度で10分間照射した。引続きその状態のまま、実施例1で用いたと同じ高圧水銀灯を用い、連続的に、堰接触面と平行で、その距離を10cmとなし、照射時間が0、0.5、1、2、10分となるようなスリットを固定し光照射し、それぞれを約1時間連続的に重合した。

堰接触面が5mm×25mmの大きさで、堰接触面より重合体内側へ5mmの幅の角柱状に粗裁して、実施例1と同様に乾燥し、評価した。その結果は第2表の通りである。

第 2 表

照射時間 (分)	外 観	残存アクリル アミド (%)	1%η _s (cps)
0	ベトツキ有り	1.3	350
0*	極わずかにベトツク	0.09	360
0.5	わずかにベトツキ有り	0.33	365
1	ベトツキ無し	0.03	340
2	わずかに着色	0.01	280
2*	極わずかにベトツキ	0.06	350
10	褐色に着色	測定されない	180

0*, 2*は、堰の内側25mmの箇所で堰と平行に切断した面について同様に採取した重合体の測定結果である。

実施例 3

50%アクリルアミド水溶液1200g、30%アクリル酸ナトリウム100gを採取した。この溶液に対してベンゾインエチルエーテルが200ppm、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム塩が50ppm、亜硫酸ナトリウムが50ppm、尿素が0.5%となるように添加し、10N塩

した。

サンプル5gを475gの純水に加え240～260rpmで4時間攪拌し、薬局方食塩20gを加えて、さらに1時間攪拌した後、ブルックフィールド型粘度計により塩粘度(1%η_s)を測定した。

第 3 表

照射時間 (分)	外 観	残存アクリル アミド (%)	1%η _s (cps)
0	可成りのベトツキ有り	1.08	2310
0*	ベトツキ有り	0.25	2280
0.5	極わずかにベトツク	0.20	2280
1.0	ベトツキ無し	0.08	2310
5	極わずかに着色	0.05	2240
5*	ベトツキ有り	0.23	2300
10	わずかに着色	0.05以下	2120
25	ヒビ割れする	0.05以下	2080

0*, 5*は、ほぼ中心部の厚み、5mmの箇所の重合物について同様に処理したサンプルの測定結果である。

酸でpHを7.5に調整した。

この溶液を窒素置換を60分行い24cm×24cmのポリエチレンテレフタレートに塩化ビニリデンを塗布したフィルムで作った袋の中に、厚みが最大の中心部で大略20mmであるようなシート状に注入し、袋を密閉した。

この袋を30℃の恒温水槽にほぼ水平に、上面が液面下約10mmとなるようにステンレス製の網の上に静置した。その、上方より、三菱電気鋳造光ケミカルランプを用い、水槽の液面で、4W/m²の照度で50分、その後、60W/m²で10分紫外線を照射した。

ゲル状となった重合物を袋からとりだし、中心部の周辺を5cm×10cmの大きさに切断し、上方より、ウシオ電気鋳製400Wの高圧水銀灯を表面より5cmに固定し、それぞれ、0, 0.5, 1.0, 5, 10, 25分照射した。表層が5mmの厚みとなるように切断し、以下、実施例1と同様に処理した。

但し、1%水溶液の塩粘度の測定は次の通りと

〔発明の効果〕

本発明によれば、調整された照射量の紫外線により、重合体表面に残存する単量体を短時間にしかも、重合体の実質的性能を変えずに減少しえる。

残存単量体は、例えば、汚泥の凝集処理後、廃水中に混入し易く、重合体より環境、生態系に与える影響は大きいと考えられているので、その評価は極めて高い。

また、重合工程の時間を短縮することができると共に、単量体の装置への付着による工程上のトラブルもなくなり、長時間の連続生産が可能である。